

# Auswertung von Versuch FP43: Raman-Spektroskopie

Coc, Q'inich and Huth, Paris

January 2025

## 1 Charakterisierung des Raman-Kantenfilters

Im ersten Teil des Versuchs messen wir die Abhängigkeit der Photodiodenspannung zum Einfallswinkel. Die Messreihe wird in Fig. 1 geplottet. Zusätzlich wird ein linear Fit an den Flanken der Kurve angepasst.

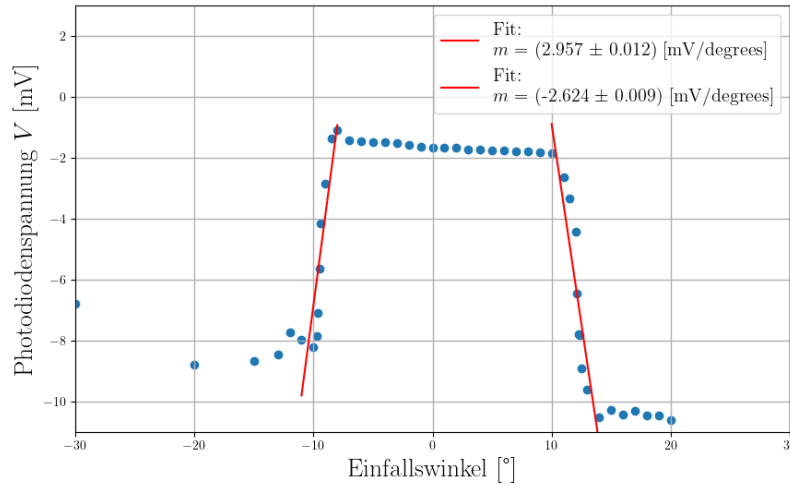


Figure 1: Gemessene Abhängigkeit der Photodiodenspannung zur Einfallswinkel (blue Punkte) zusammen mit Linear-Fit der Flanken der Kurve (rote Linien).

Während der Durchführung dieses Versuchsteils, merken wir, dass der Laser nicht stabil ist, denn die Intensität des Lasers signifikant abnimmt zum Punkt wo keine Messungen nehmen werden können. Unser Betreuer kann erfolgreich das Fehler lösen.

Um die Cut-on Winkeln aus diesem Diagramm zu ermitteln, passen wir einen letzten Fit an der Plateau der Kurve. Zunächst rechnen wir den Schnittstellen den Flankenfits mit diesem letzten Fit. Wir schätzen folgende Cut-On-Winkeln:

$$\vartheta_1 = -8.18(17)^\circ$$

$$\vartheta_2 = 10.36(21)^\circ$$

Als zweite Schritt, messen wir die Abhängigkeit der Zählrate zur angelegten Beschleunigungsspannung  $U_B$  um die s.g. PMT-Kennlinie darzustellen. Während der Durchführung dieses zweiten Versuchsteils treten erneut Fehlern bei der Messungen, die aufgrund die Instabilität des Lasers erzeugen werden. Der fehlerhafte Verhältnis des Lasers kann deutlich in Fig. 2a beobachtet werde. In dieser Diagramm sind unser Messungen zu sehen, welche signifikant von die Erwartungen abweichen. Die Problemen beim Laser sind zu komplex, und das Gerät kann nicht schnell genug repariert werden, damit wir weitere Messungen nehmen können. Auf diesen Grund, bekommen wir alten Messwerte vom unseren Betreuer um die Auswertung des Versuch durchzuführen.

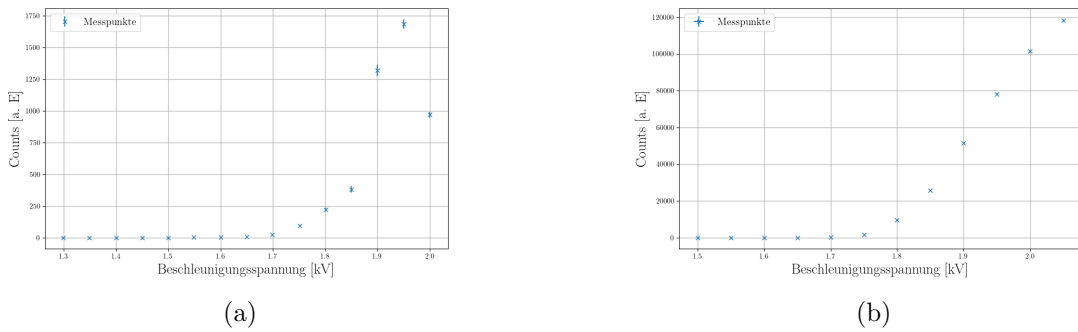


Figure 2: PMT-Kennlinie. Abhängigkeit der Zählrate zur angelegten Beschleunigungsspannung. a) Messreihe mit fehlerhaften Laser. b) Messreihe mit funktionsfähigen Laser (alte Messwerten vom Betreuer erhalten).

In Fig. 2b wird die PMT-Kennlinie des verwendeten Raman-Filter dargestellt. Aus diesem Diagramm können wir merken, dass im Bereich 1.8–2.0 kV die Zählrate ein linear Verhältnis zur  $U_B$  zeigt. Um sinnvolle Messungen zu nehmen muss das Signal zu Dunkelstrom Verhältnis maximiert werden. Daher können wir ein Spannung  $U_B = 2.0$  kV als eine gute Wahl angeben.

## 2 Raman-Spektrum

In diesen Versuchsteil untersuchen wir die Raman-Spektrum von normales-, para-Wasserstoff, Deuterium, Sauerstoff und Stickstoff. Zu jeden Messreihe gehört ein gemessenen Untergrundspektrum welche vom Spektrum abgezogen werden muss, um die Zählrate der ramngestreuten Photonen zu isolieren.

### 2.1 Rotationsspektrum von Deuterium

Aus dem gemessenen Deuterium-Spektrum, Fig. 3, können wir vier Raman-Linien beobachten. Um die gefundene Linien benenne zu können, müssen wir zum erste die er-

wartete Wellenlängennummer der Linien bestimmt werden.

Die Bestimmung der erwartete der Position der Raman-Linien wird mit der Literaturwerten der Masse von Deuterium und dem Atomabstand eines Deuteriummoleküls  $D_2$  durchgeführt:

$$m_D = 2.015\,88\,\text{u}$$

$$r_{D_2} = 74\,\text{pm}.$$

Diese Werte setzen wir an der Gleichung

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r^2} \quad (1)$$

um die erwartete Rotationskonstante zu bestimmen. Hier  $h$  entspricht die Planck'sche Konstant,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und  $\mu$  die reduzierte Masse:

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}. \quad (2)$$

Da wir mit homogenen Moleküle arbeiten, gilt  $m_1 = m_2$  und Gl. 2 vereinfacht sich:

$$\mu = \frac{1}{2}m. \quad (3)$$

Wir finden:

$$B_{lit}^{D_2} = 30.57\,\text{cm}^{-1}.$$

Die Wellenlängennummer der Rotationsanregungen wird durch

$$\bar{\nu}_{rot,J} = B(4J + 6) \quad (4)$$

gegeben. Und die Wellenlängennummer der Raman-Linie kann durch

$$\bar{\nu}_{J \rightarrow J+2} = \bar{\nu}_{Laser} \pm \bar{\nu}_{rot,J} \quad (5)$$

ermittelt werden. In unser Experiment gilt:

$$\bar{\nu}_{Laser} = 18\,691.59\,\text{cm}^{-1}$$

Um die Position der gemessenen Raman-Linien quantitative betrachten zu können, passen wir eine Voigt-Distribution an der einzelne erkennbare Peaks an und als Fit-Funktion wird die Summe der einzelne angepasste Voigt-Profile gegeben. Die Voigt-Distributoin ist durch die Faltung einer Gauß- und einer Breit-Wigner Distribution definiert. Die Messwerte und die Fit-Funktion werden in Fig. 3 dargestellt.

Durch Vergleich der gemessenen und erwarteten Position der Linien, können wir die gemessenen Raman-Linien als die erste 4 Rotationsanregungen erkennen. Die gefundene und erwartete Werten werden in Tab. 1 zusammengefasst und vergleicht.

Durch Bestimmung des Abstandes zwischen der Peaks können wir die Rotationskonstante von Deuterium bestimmen indem wir Gl. 4 verwenden. Durch dieser Art und Weise

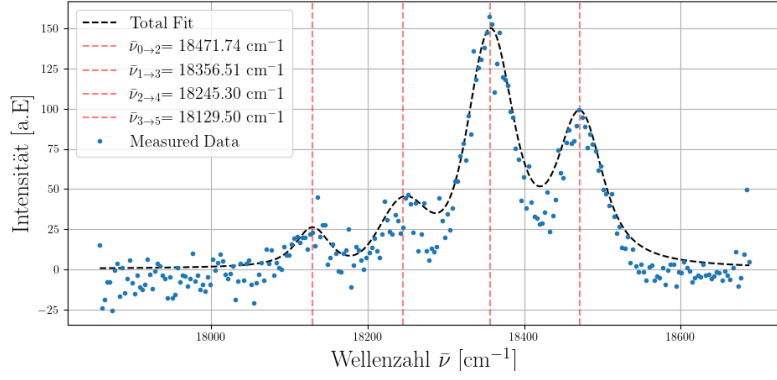


Figure 3: Raman-spectrum von Deuterium. Gemessenen Spektrum eine Deuterium Probe nach Untergrundabzug (blaue Punkte) mit Fit-Funktion, welche aus der Summe einzelnen Voigt-Fits besteht (schwarze Linie). Die gefundenen Raman-Linien sind durch gestrichelte rote Linien markiert.

Table 1: Wellenlängenummer der Raman-Linien von  $D_2$ . Vergleich von erwartete und gemessene Werte.

$J$	$\bar{\nu}_{J \rightarrow J+2} [\text{cm}^{-1}]$		Abweichung $\sigma$
	gemessen	erwartet	
0	$18471.7 \pm 1.1$	18507.17	33.4
1	$18356.5 \pm 0.9$	18385.88	31.3
2	$18245 \pm 3$	18263.60	6.5
3	$18129 \pm 4$	18141.32	3.22

können wir 3 Werte für  $B$  berechnen. Als Endergebnisse werden den Mittelwert und der zugehörige Standardabweichung verwendet:

$$B_{exp}^{D_2} = 28.5(5) \text{ cm}^{-1}.$$

Wir beobachten eine signifikante Abweichung zum erwartete Wert:

$$\sigma_{B_2^D} = 4.01$$

Durch Umstellen von Gl. 2 können wir die reduzierte Masse  $\mu$  abschätzen:

$$\mu_{exp}^{D_2} = 1.079(19) \text{ u.}$$

Dieser Wert zeigt, ebenfalls, eine signifikante Abweichung zur erwartete Wert  $\mu_{lit} = \frac{1}{2}m_D$ :

$$\sigma_{\mu_2^D} = 3.74.$$

Die große Abweichungen werden später ausführlich besprechen.

## 2.2 Rotationsspektrum von ortho- und para-Wasserstoff

Zunächst, führen wir ein ähnliches Analyse wie bei Deuterium mit dem gemessenen Spektrum von ortho- und para-Wasserstoff durch.

Für die Bestimmung der erwartete Rotationskonstante und Wellenlängenummer der Raman-Linien verwenden wir folgende Werte für der Abstand von  $H_2$  und Masse von  $H$ :

$$m_H = 1.00794 \text{ u}$$

$$r_{H_2} = 74 \text{ pm.}$$

Durch Einsetzen dieser Werte in Gl. 1 finden wir:

$$B_{lit}^{H_2} = 61.0841 \text{ cm}^{-1}$$

Analog wie bei letzten Abschnitt, passen wir ein Voigt-Distribution an jeder erkennbare Peak an und bilden die Fit-Funktion aus die Summe der einzelne Voigt-Fits. Als Wellenlängenummer wird die Position der Maxima der Distribution und der zugehörige Fehler angegeben. Das gemessene Spektrum von normal- $H_2$  zusammen mit der Fit-Funktion wird in Fig. 4 geplottet. Während das Spektrum der para- $H_2$  Probe wird in Fig. 5 dargestellt. Mithilfe dieses letzten Diagramm stellen wir fest, dass die Untergrundmessung der para- $H_2$  Probe nicht erfolgreich war, denn nachdem der Untergrundabzug durchgeführt wird, beobachten wir eine Verschiebung des Spektrums um c.a 43 a.E in der y-Achse.

Durch Vergleich der erwartete und gemessene Wellenlängenummer der Raman-Spektrum von Wasserstoff können wir die gefundene Peaks als die erste Rotationsanregungen erkennen. Die gemessene und erwartete Wellenlängenummer der Raman-Linien werden in Tab. 2

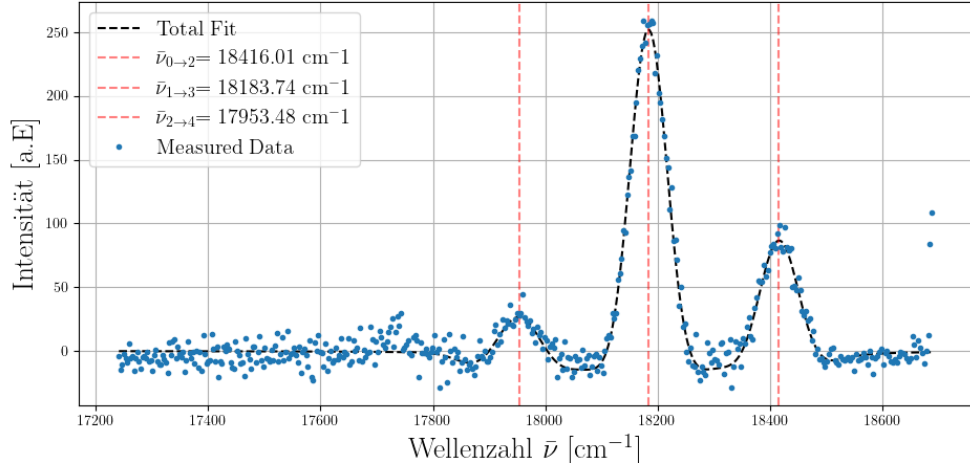


Figure 4: Raman-Spektrum von ortho-Wasserstoff. Gemessenen Spektrum eine normal-Wasserstoff Probe nach Untergrundabzug (blaue Punkte) mit Fit-Funktion (schwarze Linie). Die gefundene Raman-Linien sind durch gestrichelte rote Linien markiert.

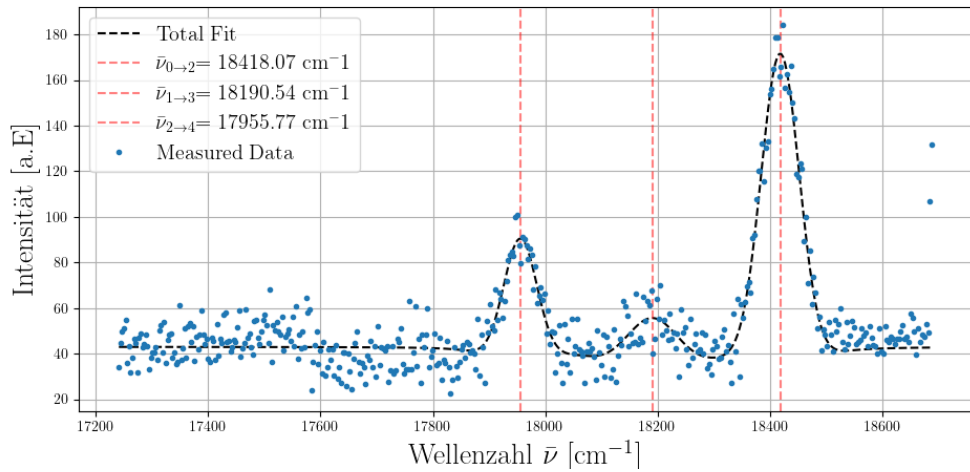


Figure 5: Raman-Spektrum von para-Wasserstoff. Gemessenen Spektrum eine normal-Wasserstoff Probe nach Untergrundabzug (blaue Punkte) mit Fit-Funktion (schwarze Linie). Die gefundene Raman-Linien sind durch gestrichelte rote Linien markiert.

zusammengefasst und vergleicht. Zusätzlich, wird die Intensität der Raman-Linien in der selben Tabelle zusammengefasst um die Reinheit der para-Wasserstoff abzuschätzen.

Als erwarte, können wir sehen wie der Raman-Linie der ungeraden Vibrationsquanten in der para- $H_2$  Spektrum unterdrückt werden, Fig. 5, da diese zur ortho-Wasserstoff gehören. Wir erinnern uns, dass die beide Wasserstoffisomeren Spin 0 (para) und 1 (ortho) besitzen, und daher nur gerade (para) oder ungerade (ortho) Zustände zulassen, aber nicht beiden. Die kleine, aber endliche Intensität der zweite Rotationsanregung,  $I_{\nu=1 \rightarrow 3}$ , besagt, dass die para-Wasserstoff Probe noch eine endliche Anzahl an ortho- $H_2$  besitzt. Durch Berechnung der Verhältnis zwischen die Intensität der erste  $I_{\nu=0 \rightarrow 2}$  und zweite  $I_{\nu=1 \rightarrow 3}$  Raman-Linien, können wir finden, dass die para- $H_2$  Probe aus 1 Teil ortho- und 25 Teilen para-Wasserstoff entsteht (1:25). Daher die Probe besteht aus c.a 96.2% para-Wasserstoff und die Reinheit dieser kann als hoch beurteilt werden. Wird das Verhältnis der beide Intensitäten mit der Fitparameter der normal-Wasserstoff gerechnet, so finden wir, dass die Probe ein Verhältnis 3:1 beschreibt, was mit der Literatur in klang liegt.

Table 2: Wellenlängenummer der Raman-Linien von  $H_2$ . Vergleich von erwartete und gemessene Werte einer para- und Normal-Wasserstoffprobe.

$J$	Intensität [a.E]		$\bar{\nu}_{J \rightarrow J+2}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]			Abweichung $\sigma$	
	$H_2^{norm.}$	$H_2^{para}$	gem. $H_2^{norm.}$	gem. $H_2^{para}$	erwartet	$H_2^{norm.}$	$H_2^{para}$
0	5211(450)	10 035(577)	18 416(1)	18 418.1(10)	18325.08	91.8	116.12
1	16 699(395)	448(348)	18 183.7(4)	18 191(6)	18080.75	279.12	18.78
3	627(237)	2926(333)	17 953(2)	17 956(2)	17836.41	53.59	76.24

Aus der Tabelle können wir lesen, dass erneut signifikanten Abweichungen zwischen die erwartete und gemessene Werte bei beiden Messreihen, bzw. normal- und para- $H_2$ , vorkommen.

Durch bestimmen der Abstand zwischen der gemessene Raman-Linien lassen sich zwei Werten für die Rotationskonstante und zwei Werte für die reduzierte Masse, welche wir in Tab. 3 zusammenfassen und vergleichen.

Table 3: Wellenlängenummer der Raman-Linien von  $H_2$ . Vergleich von erwartete und gemessene Werte einer para- und Normal-Wasserstoffprobe.

Größe	Wert			Abweichung $\sigma$	
	$H_2^{norm.}$	$H_2^{para}$	$H_2^{lit}$	$H_2^{norm.}$	$H_2^{para}$
B [ $\text{cm}^{-1}$ ]	57.8(3)	57.8(9)	61.0841	13.03	3.64
$\mu$ [u]	0.532(2)	0.5(3)	0.5004	15.8	0.001

Aus Tab. 3 lässt sich die Wirkungen der fehlerhafte Untergrundmessung für para- $H_2$  beobachten. Die Verschiebung in y-Achse hat die Genauigkeit der Fitparametern stark reduziert, im Vergleich zum normal- $H_2$ . Für die Fits wurde es versucht die Verschiebung in y-Richtung miteinzubeziehen, trotzdem bleiben die Größe Unschärfe der Fitparameter. Aus diesem Grund kann sind die Abweichungen kleiner als bei normal- $H_2$ , selbst wenn die Werte nicht signifikant näher am Literaturwert liegen. Die beobachtete signifikante Abweichungen werden später in der Diskussion behandeln.

### 2.2.1 Breite der Peaks

Das gemessene Spektrum von Deuterium, Fig. 3 und beiden Wasserstoffprobe, Fig. 4-5, zeigen eine Linienverbreiterung, bzw. die Vergrößerung der Linienbreite unser Raman-Linien. Diese Verbreiterung kann durch verschiedene physikalische Phänomene verursacht werden.

Eine der Quelle dieser Verbreiterung ist die s.g. Dopplerverbreiterung. Dieses Phänomen beschreibt Verbreiterung der Spektrallinien zu einem Band aufgrund des Doppler-Effekts, der durch die thermische Bewegung der Moleküle in der Probe verursacht wird. Dieser Effekt an der Wellenlänge kann mithilfe der Maxwell-Boltzmann Verteilung quantifiziert werden:

$$\delta\lambda = \frac{\lambda}{c} \sqrt{\frac{8k_B T \ln 2}{m_M}}. \quad (6)$$

Wobei  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur,  $\lambda$  die Frequenz der Spektrallinien, und  $m_M$  die Masse des Moleküls. Um den Einfluss zur Verbreiterung dieses Effekts quantitativ zu betrachten, berechnen wir die erwartete Breite der ersten Spektrallinien für Deuterium, bzw.  $0 \rightarrow 2$  Rotationsanregung, berechnen und mit unseren Fitparametern vergleichen. Die Temperatur des Raums würde leider während des Versuchs nicht abgeschrieben, aber wir schätzen sie als  $T = 16^\circ = 289.15 \text{ K}$  und die Masse der Moleküle wird durch das Doppelte der Masse von Deuterium gegeben.

Die gemessene Breite der Raman-Linie würde als

$$\delta\lambda = 0.885(5) \text{ nm}$$

bestimmt. Während durch Verwenden von Gl. 6 wird

$$\delta\lambda = 0.112 \text{ nm}$$

abschätzen. Diese schnelle Abschätzung lässt uns sehen, dass obwohl die Dopplerverbreiterung zur Breite der Spektrallinien beiträgt, dieses Phänomen allein kann die gemessene Breite der Rotations-Raman-Linien erklären.

Wir vermuten, dass andere Verbreiterungsquellen wie die Energie-Zeit Unschärferelation und die Auflösung unser Detektor zu der gemessenen Breite beitragen. Leider, weder der Lebensdauer des virtuellen Zustandes noch die Auflösungsvermögen unser Detektor bekannt sind um diese weiteren Phänomene qualitativ abschätzen zu können.



## 2.3 Vibrationsanregung von Sauerstoff und Stickstoff

In diese letzte Abschnitt betrachten wir die Vibrations-Raman Spektrum von Stickstoff und Sauerstoff. Aufgrund der höhere reduzierte Masse und Atomabstand beiden Moleküle, die Rotationskonstante ist deutlich kleine als die Rotationskonstante von Wasserstoff und die Auflösung unser Versuchsaufbau ist nicht hoch genug um die Rotationsstruktur aufzulösen. Trotzdem, da die Vibrationsanregungen eine höhere Energie besitzen, können wir die erste Schwingungsanregung auflösen und messen.

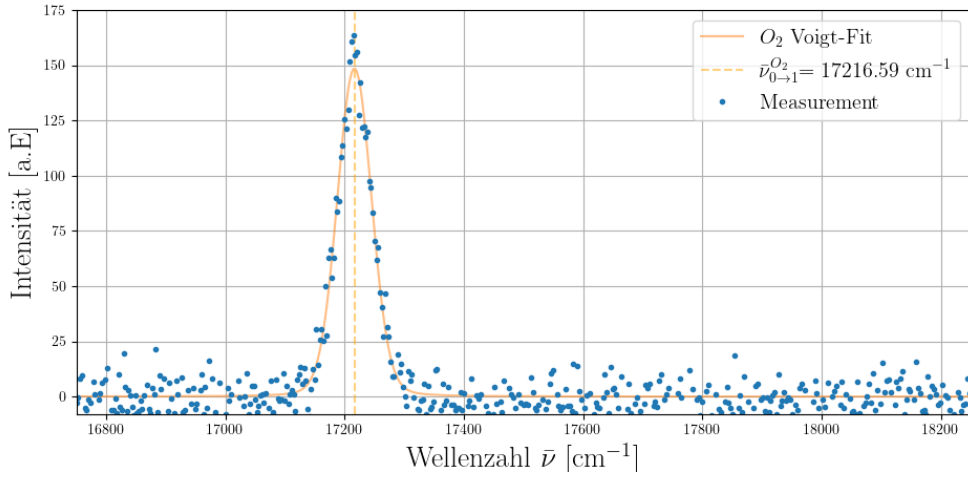


Figure 6: Raman-Spektrum von Sauerstoff. Gemessenen Spektrum eine normal-Wasserstoff Probe nach Untergrundabzug (blaue Punkte) mit Fit-Funktion (orange Linie). Die gefundene Raman-Linie ist durch eine gestrichelte orange Linie markiert.

Analog wie bei letzten Versuchsteilen, fitten wir ein Voigt-Profil and der Peaks unseren Messungen. Die Messdaten und die Fit-Funktion werden in Fig. 6 und 7 dargestellt. Aus der Fitparameter, können wir die Wellenlängenummer unser gemessene Raman-Linien lesen:

$$\bar{\nu}^{O_2} = 17\,216.6(5) \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{\nu}^{N_2} = 16\,446(6) \text{ cm}^{-1}$$

und sie in Gleichung

$$E_{vib} = hc\bar{\nu}_{Laser} - hc\bar{\nu}_{Fit} \quad (7)$$

einsetzen um die Schwingungsübergangsenergie zu bestimmen.

Die erwartete Schwingungsübergangsenergie kann durch:

$$E_{vib} = \hbar\omega \left( v + \frac{1}{2} \right), \quad (8)$$

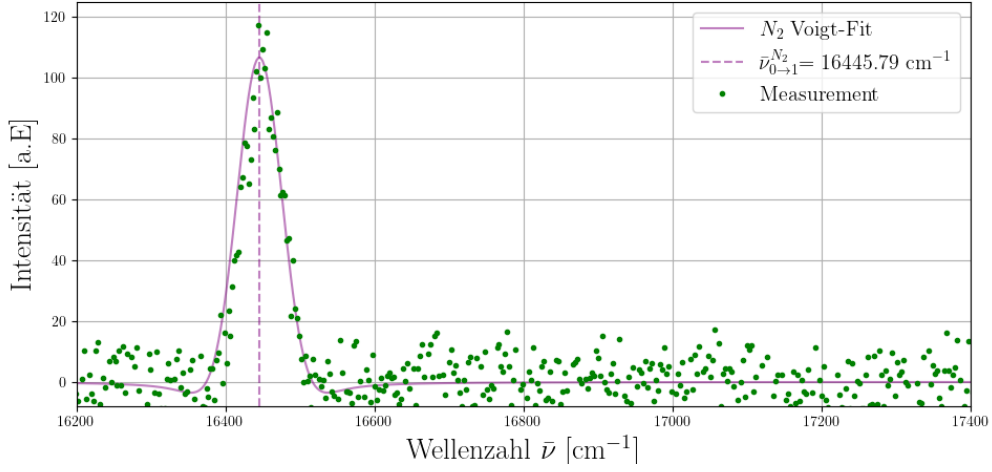


Figure 7: Raman-Spektrum von Sauerstoff. Gemessenen Spektrum eine normal-Wasserstoff Probe nach Untergrundabzug (grüne Punkte) mit Fit-Funktion (lila Linie). Die gefundene Raman-Linie ist durch eine gestrichelte lila Linie markiert.

bestimmt werden, wo die Kreisfrequenz  $\omega$  als

$$\omega = \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} = \sqrt{\frac{2E_B}{r^2\mu}}. \quad (9)$$

definiert ist. Hier  $E_B$  bezeichnet die Bindungsenergie der Molekül und  $r$  die Atomabstand. In unseren Fall gilt  $v = 1$ .

Die berechnete und gemessene Werte werde in Tab. 4 zusammengefasst. Zusätzlich wird die Abweichung zwischen beiden Werte eingetragen. Hier können wir sehen, dass die gemessene Werte zweimal größer als erwartet sind, was eine übertreibend große  $\sigma$ -Wert erzeugt. Leider können wir kein Fehler in unser Rechnungen finden, welche diese Differenz verursacht würde. Mögliche Fehlerquellen werden später diskutieren.

Table 4: Schwingungsübergangsenergie von Sauerstoff und Stickstoff.

Molekül	$E_{vib}$ [meV]		Abweichung $\sigma$
	gemessen	erwartet	
$O_2$	182.88(7)	91.05	1311
$N_2$	278.4(5)	147.41	261

### 3 Zusammenfassung

In diesem Versuch haben wir uns mit der Raman-Spektroskopie beschäftigt, um die Eigenschaften von Molekülen wie Deuterium, ortho- und para-Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff zu untersuchen. Der Versuch begann mit der Charakterisierung des Raman-Kantenfilters, bei dem die Abhängigkeit einer Photodiodenspannung von dessen Einfallswinkel gemessen wurde. Dabei wurden die Cut-on-Winkel von  $\vartheta_1 = (-8.18 \pm 0.17)^\circ$  und  $\vartheta_2 = (10.36 \pm 0.21)^\circ$  bestimmt. Während dieser Messungen traten jedoch Probleme mit der Laserstabilität auf, die dazu führten, dass die Intensität des Lasers stark abnahm und keine weiteren Messungen zunächst möglich waren.

Im nächsten Schritt wurde die PMT-Kennlinie untersucht, um die Abhängigkeit der Zählrate von der angelegten Beschleunigungsspannung  $U_B$  zu bestimmen. Hier zeigte sich, dass im Bereich von 1.8 – 2.0kV die Zählrate linear von der Spannung abhängt. Als optimale Betriebsspannung wurde  $U_B = 2.0\text{kV}$  gewählt, um das Signal-to-Noise-Ratio zu maximieren. Allerdings traten erneut Probleme mit der Laserstabilität auf, die zu fehlerhaften Messungen führten. Da das Gerät nicht rechtzeitig repariert werden konnte, wurde ältere Messwerte des Betreuers verwendet, um die Auswertung durchzuführen.

Der Hauptteil des Versuchs bestand in der Untersuchung der Raman-Spektren verschiedener Moleküle. Zunächst wurde das Rotationsspektrum von Deuterium analysiert. Es konnten vier Raman-Linien identifiziert werden, die den ersten vier Rotationsanregungen entsprachen. Die experimentell bestimmte Rotationskonstante  $B_{exp}^{D_2} = (28.5 \pm 0.5)\text{cm}^{-1}$ , wich jedoch signifikant vom Literaturwert ab,  $B_{lit}^{D_2} = 30.57\text{cm}^{-1}$ . Auch die reduzierte Masse  $\mu_{exp}^{D_2} = (1.079 \pm 0.019)\text{u}$  zeigt eine Abweichung vom erwarteten Wert.

Anschließend wurden die Raman-Spektren von ortho- und para-Wasserstoff untersucht. Dabei zeigte sich die erwartete Rotationsanregung, und die Reinheit der para-Wasserstoff-Probe wurde auf etwa 96.2% geschätzt. Die experimentell bestimmten Rotationskonstanten  $B_{exp}^{H_2} = (57.8 \pm 0.3)\text{cm}^{-1}$  (normal) und  $B_{exp}^{H_2} = (57.8 \pm 0.9)\text{cm}^{-1}$  (para) wichen ebenfalls vom Literaturwert  $B_{lit}^{H_2} = 61.0841\text{cm}^{-1}$  ab. Bei der Analyse der para-Wasserstoff-Probe wurde festgestellt, dass die Untergrundmessung nicht erfolgreich war, was zu einer Verschiebung des Spektrums führte und die Genauigkeit der Fitparameter beeinträchtigte.

Schließlich wurden die Vibrations-Raman-Spektren von Sauerstoff und Stickstoff untersucht. Aufgrund der höheren reduzierten Massen und des größeren Atomabstands dieser Moleküle war die Rotationsstruktur nicht auflösbar, jedoch konnte die erste Schwingungsanregung gemessen werden. Die gemessenen Schwingungsenergien betrugen  $E_{vib} = (182.88 \pm 0.07)\text{meV}$  für  $\text{O}_2$  und  $E_{vib} = (278.4 \pm 0.5)\text{meV}$  für  $\text{N}_2$ . Diese Werte wichen jedoch stark von den erwarteten Werten ab, was auf mögliche systematische Fehler in der Messapparatur oder Probleme bei der Untergrundkorrektur hindeutet.

Insgesamt zeigt der Versuch, dass die Raman-Spektroskopie eine leistungsstarke Methode zur Untersuchung molekularer Eigenschaften ist. Allerdings traten während der Messungen mehrere technische Schwierigkeiten auf, insbesondere die Instabilität des Lasers und Probleme bei der Untergrundkorrektur, die die Genauigkeit der Ergebnisse beeinträchtigten. Trotz dieser Herausforderungen konnten die grundlegenden Raman-Linien identifiziert und

die Rotations- und Schwingungsanregungen erfolgreich analysiert werden. Die signifikanten Abweichungen zwischen den experimentell bestimmten und den erwarteten werten deuten jedoch darauf hin, dass eine sorgfältige Kalibrierung und stabile Messbedingungen für zukünftige Experimente entscheidend sind.

## **4 Diskussion**